

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Patent
(12) Laid-Open Patent Publication (A) Application
Laid-open
Sho 54-98826
(51) Int. Cl.² Identifi- (52) Japanese Office (43) Laid-open
C09D 11/18 cation classifi- Classifi- Date
cation No. cation No. August 4,
118B21 2101-4J Showa 54
(1979)

No. of inventions 1
Examination: Requested

(54) Title of Invention: Aqueous Ink for Ball Point Pen

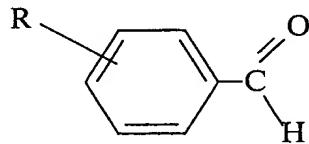
(21) Application No.: Japanese Patent Application No. Sho 52-158954

(22) Application Date: December 28, 1977

(72) Inventor: Kimio YOSHIKAWA

(71) Applicant: Kabushiki Kaisha Sakura Kurepasu

The present invention is an aqueous ink for a ball point pen comprising, as main ingredients, benzylidene sorbitol and benzylidene xylitol or derivatives thereof, a water-soluble paste, a polyhydric alcohol/an ethylene glycol ether base solvent, a water-soluble dye, and water. The benzylidene sorbitol and benzylidene xylitol or derivatives thereof are dibenzylidene sorbitol and its derivatives, tribenzylidene sorbitol and its derivatives, dibenzylidene xylitol and its derivative. These compounds are condensation products between sorbitol or xylitol and an aromatic aldehyde represented by the following formula:



(R : H or a C₁ ~ C₃ alkyl group)

The compounds are used as gelling agents usually in an amount of 0.5 to 20 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The water-soluble pastes include cellulose derivatives such as carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, dextrin, sodium polyacrylate, carboxy vinyl polymer. They provide ink with high thixotropy and a smooth writing property. The water-soluble pastes are used in an amount of 0.5 to 10.0 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The purpose of use of the polyhydric alcohols is to dissolve the gelling agent and the water-soluble dye into ink and to inhibit evaporation of ink. The using amount of the polyhydric alcohol is 20 to 40 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The ethylene glycol ethers serve as a solvent for the gelling

agent and the dye, and are required to be miscible with an aqueous solution of the water-soluble paste. The ethylene glycol ether is used in an amount 2 to 10 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The water-soluble dyes to be used are acidic dyes, direct dyes and basic dyes. The using amount of the water-soluble dye is 5 to 15 parts by weight based on 100 parts by weight of ink.

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑯公開特許公報(A)

昭54-98826

⑯Int. Cl.²
C 09 D 11/18

識別記号 ⑯日本分類
118 B 21

⑯内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)8月4日
2102-4 J

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑯ボールペン用水性インキ

大阪市生野区巽東2丁目9番29
号

⑯特 願 昭52-158954

⑯出 願 昭52(1977)12月28日
⑯発明者 吉川公夫

⑯出願人 株式会社サクラクレパス
大阪市東成区中道1丁目10番17
号

明細書

発明の名称

ボールペン用水性インキ

特許請求の範囲

ベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体、水溶性糊剤、多価アルコール、エチレングリコールエーテル系溶剤、水溶性染料および水を主成分とするボールペン用インキ。

発明の詳細な説明

油性インキ使用のボールペンあるいはサインペンにかわって最近水性インキを使用したボールペンが普及している。これらの水性インキボールペンは、油性インキボールペンが持つていた欠点一筆記端部の汚れ。それに基因する手指や筆記面の汚れ。冬季インキが流动性を失うことによる筆記不能および筆記感としての固さ等を解決したが、油性ボールペンに比較し、構造が複雑である欠点がある。即ち第1図のように油性インキボ

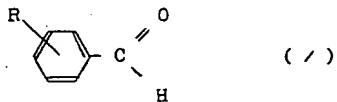
ールペンの主部がボールノを固定したボール受座ノにインキを保有するインキ筒3を接続したものであるのに対し、第2図のように水性インキボールペンはボールノを固定したボール受座ノをインキを含浸させた綿維束4を内蔵するインキ筒3を綿維束あるいは樹脂焼結体のような多孔質のインキ導出体5で連結している。この様な構造が必要な理由は、使用するインキの粘度が低くインキ筒に直接インキを収納すると振動でインキが洩れるために、綿維束にインキを吸収させなければならず、従つてボール受座とインキ筒をインキ導出体で連結する必要がある。インキの粘度を大きくすると油性ボールペン同様の構造のボールペンでもインキ洩れは起こらないが、インキの流出が悪くかつインキのボール表面への付着が悪く、またボールに付着したインキが紙面に移りにくくかすれを生じる欠点がある。

本発明はインキにチクソトロピー性を与え、インキ洩れの危険はないがボールの回転による機械的な刺激で容易に流动し、かつ紙面に対して適度

の浸透性があるので、スムースに移動しすらすらと筆記でき、かつ簡単な構造で、油性インキボールペンの持つ欠点を解消した水性インキボールペンに適合する水性ボールペン用インキを提供するものである。

本発明はベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキリトール又はこれらの誘導体・多価アルコール・エチレングリコールエーテル系溶剤・水溶性染料および水を主成分とするボールペン用水性インキにかかる。

本発明に用いられるベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体とはジベンジリデンソルビトール及びその誘導体トリベンジリデンソルビトール及びその誘導体又はジベンジリデンキシリトール及びその誘導体を示し、ソルビトール又はキシリトールと一般式



その誘導体、トリベンジリデンソルビトールその誘導体及びベンジリデンキシリトール及びその誘導体の中から選ばれた化合物をそれぞれ単独で用いてもよいし、あるいは併用してもよい。(以下これらをゲル化剤と記す。)

ゲル化剤は通常インキ／100重量部(以下重量部を単に部と記す)中の5～20部が用いられる。0.5部より少いとインキはゲル化せず必要なチクソトロビー性を示さず、20部より多過ぎるとゲル硬度が大きくなり過ぎてインキの流出が懸念になるので、0.8部より1.5部を使用することが望しい。

本発明に用いる水溶性糊剤としてはカルボキシメチルセルロース・メチルセルロース・ヒドロキシエチルセルロース・ヒドロキシプロビルセルロースのようなセルロース誘導体、デキストリン・酢酸デンプン・アミンデンプンのようなデンプン誘導体、アルギン酸ソーダ・デキストラン・ポリアクリル酸ソーダ・ポリアクリルアミド・ポリビニルアルコール(PVA)・ポリビニルビロリド

(式中Rは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す)で表わされる芳香族アルデヒドとの縮合物である。ジベンジリデンソルビトール誘導体としては、ジベンジリデンソルビトールのベンジリデン基のベンゼン核の任意の位置に炭素数1～3のアルキル基で置換された化合物が例示でき、例えば「ジ-(P-メチルベンジリデン)」-ソルビトール、「ジ-(4-エチルベンジリデン)」-ソルビトール等が挙げられる。同様にトリベンジリデンソルビトール誘導体としては「トリ-(P-メチルベンジリデン)」-ソルビトール、「トリ-(4-エチルベンジリデン)」-ソルビトール等が挙げられる。

又ベンジリデンキリトールの誘導体には「ジ-(P-メチルベンジリデン)」キシリトール等が挙げられる。一般にジベンジリデンキシリトール又はその誘導体よりもジ又はトリベンジリデンソルビトール又はその誘導体の方がゲル化能が大きく望しい。

本発明に於てはジベンジリデンソルビトール及び

シ(PVP)・カルボキシビニルポリマー等があげられ、特にカルボキシメチルセルロース・ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、デキストリン・アクリル酸ソーダ・カルボキシビニルポリマーらがインキにした場合、チクソトロビー性が大きく、かつ筆記感がなめらかであり、水溶性染料と結合しにくく保存性も良いので望しく使用できる。これらの水溶性糊剤はインキ／100部中の5～10部用いられ、0.5部より少いとボールにインキが附着しにくく筆記にかすれを生じ、かつボールとボール受座の摩耗を防ぐ潤滑剤の效能を果たし、いわゆるインキのボタ音を生じやすくなる。10部より多いと粘度が高くなり、多価アルコールとの相溶性が悪くなり、紙面への透も悪くなり、乾燥が遅くなる。さらに種類によつては固化するものもあるので1部より5部を使用することが望しい。

本発明で用いる多価アルコールはゲル化剤および水溶性染料をインキ中に溶解させる効果とインキの蒸発抑制の効果を目的とし、エチレングリコ

ール・ジエチレングリコール・トリエチレングリコール等の2価アルコール、グリセリン・3・メチルベンタノン・1・3・5・トリオールのような3価アルコール、ジグリセリン・ソルビトールのような4価又は5価アルコールの吸湿性、難揮发性液状アルコールがあげられ、インキ100部中20~40部が用いられ、20部より少ないとゲル化剤や染料を溶解する能力が不足し、かつインキの乾燥が早く保存性が悪くなり、40部より多いとインキが紙面に滲みやすくなり、かつ筆記後の乾燥および紙面への透達が遅くなり、汚れを生じる欠点があるので25部~35部を使用することが望しい。

本発明で用いるエチレングリコール系エーテルは、ゲル化剤・染料の溶剤となり、かつ水溶性糊剤の水溶液と相溶性があることが必要で溶剤としての効果と併せて筆記後紙面への透達をはやめてインキのセットをよくする効果があり、使用できるものとしてエチレングリコールのモノメチルエーテル・モノエチルエーテル・モノプロピルエー

テル・モノブチルエーテル・ジエチレングリコールのモノメチルエーテル・モノエチルエーテル・モノブチルエーテル等があげられ、インキ100部中2~10部が用いられ、2部より少ないとインキの紙面へのセットが遅くなり、10部より多いとインキの紙面への滲み書きを生じるので6部~8部使用することが望しい。

本発明で用いられる水溶性染料は酸性染料・直接染料・塩基性染料である。酸性染料としてはCIアシッド・エロー7・同23・同42・同23・CIアシッド・オレンジ7・同8・同10・同28・同56・CIアシッド・レッド7・同50・同52・同87・同22・同21・CIアシッド・バイオレット7・同11・同49・CIアシッド・ブルー7・同9・同5・同83・同112・同111・CIアシッド・グリーン7・同25・同28・同41・CIアシッド・プラツクノ・同2・同24・同26・同31・同52・同107・同109・同110などがある。直接染料としてはCIダイレクト・エロー28・

同33・同44・同50・同87・CIダイレクト・オレンジ6・同8・同49・CIダイレクト・レッド7・同84・同89・同226・CIダイレクト・バイオレット7・同51・同66・同98・CIダイレクト・ブルー7・同86・同168・同199・同200・CIダイレクト・グリーン33・同59・同63・同80・CIダイレクト・プラツクノ7・同19・同22・同38・同51・同154などがある。塩基性染料としてはCIベーシック・エロー11・同13・同14・CIベーシック・オレンジ2・同21・同22・CIベーシック・レッドノ・同13・同3・同14・同36・CIベーシック・バイオレットノ・同3・同10・CIベーシック・ブルー・同7・同9・同26・CIベーシック・グリーンノ・同4などがある。水溶性染料の中でもボーラーベン用インキとしては耐光性が大きい酸性染料の中の含金試染料が望しく、CIアシッド・レッド211・CIアシッドブルー158・CIアシッド・プラツクノ7などが例示できる。これ

らの水溶性染料は濃度・溶解度に応じてインキ100部中5~15部程度は7~10部が使用される。

本発明のインキを調整するにはゲル化剤と多価アルコールを80~160°Cで攪拌しつつ完全に溶解させA液とする。水溶性染料および水溶性糊剤をエチレングリコールエーテル系溶剤と水の混合溶剤に攪拌しつつ完全に溶解させB液とする。この際室温でもよいが必要に応じ適温に加熱する方が溶解時間が短縮し能率がよい。ついでB液にA液を加えた後ニーダー等3本ロール等を用いて均一にゲル化させる為に混練する。両液の混合は室温でもよいが両液を70~90°C程度に加熱しておくことが望しい。

その後更に高速攪拌板で500~5000 RPMの速さで10~30分攪拌して操作を完了する。

次に実施例を記して本発明を明らかにする。

実施例1

ジベンジリデンソルビトール $\frac{1}{2}$ 部
(新日本理化製商品名グルオールD)

エチレングリコール

30部

を120℃で20分間攪拌して完全に溶解させ
A液とする。

カルボキシメチルセルロース

2部

(第一工業製葉型商品名AGガム)

CIアシッド・ブラック107

8部

(住友化学工業製商品名ラニールブラック
GBG)

ジエチレングリコールモノメチルエーテル

5部

水

54部

を常温で30分攪拌して完全に溶解させB液と
する。

B液を搅拌しながらA液を混合した後3本ロー
ルで混練し、ついで高速搅拌機で1500RPM
の速度で20分間攪拌し黒色のインキを得た。

このインキの揮発度(JIS K6901)は4
5でボールペンに充填した場合インキの出はス
ムースで50℃恒温槽内3週間放置の保存試験
においてもインキのインキ吸収管からの逆流は

みられなかつた。

実施例2～7を別表1に示す。これらは実施
例1に準じて製造される。

又、実施例2～7の物性を別表2に示す。

序 号	ケル化剤	水溶性樹脂	多価アルコール	エチレングリコール	水溶性染料	水
1	ジベンジリデン ジルヒドロ	アルギニ酸トリエチ ノーブラミン(住友化学工業製)	エチレングリコール セメントエーテル	エチレングリコ ル	CI 住友化学工業 ラニールブラック	107 5.5部
2	0.8部	0.8部	0部	3.0部	5部	5.5部
3	"	デキストリン (日本臘油製)	グリセリン	エチレングリコール	"	"
4	1.2部	ヒドロキシプロピルビ ロース (日本臘油製IC-M)	ジクリセリン	エチレングリコール	5部	5.5部
5	1.0部	ヒドロキシエチルセルロ ース (フジミカ工業L- 1)	ポリエチレンジコール #300	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	6部	5.6部
6	"	ヒドロキシエチルセルロ ース (フジミカ工業L- 1)	5.0部	5部	10部	5.2部
7	1.0部	ジベンジリデンハイド ル	5.0部	5部	10部	5.2部

序 号	ケル化剤	水溶性樹脂	多価アルコール	エチレングリコール	水溶性染料	水
8	ジベンジリデン ジルヒドロ	アルギニ酸トリエチ ノーブラミン(住友化学工業製) SH-0000	ジクリセリン	エチレングリコール モノメチルエーテル	CI (住友化学工業 ラニールブラック-J0)	17/1 5部
9	1.5部	1.5部	0部	2.5部	5部	5.5部
10	"	アクリル酸ゲー タ (日本油脂製ハイ カク) ジルヒドロ	3.0部	ジエチレングリコール	"	"
11	1.0部	1.0部 (ジルヒドロ)	3.0部	2.5部	8部	9部
12	"	ポリアクリル 酸(和光純業 子会 社) 0.8部 (合計)	エチレングリコール	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI (住友化学工業 ラニールブラック -ハイドロ)	2/1 8部
13	0.8部	0.8部	0部	3.0部	6部	8部
14	トリエンジリデンハイ ドロ	ポリビニルブロ ム (クラック ハイドロ)	3.0部 1.2部 (合計)	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI (住友化学工業 ラニールブラック -タキス)	8.6 0部 4.5部

別表2

品名	ゲル化剤	水溶性樹脂	水溶性染料	水
1	エチレンクリコール エーテル系樹脂	多価アルコール ブロビレングリコール	CI 223 (日本化成製カレ 4部)	5.2部
2	ジエチレンクリコール セノメチルエーテル	セノメチルエーテル ヘキサンクリコール	CI 10部 (住友化学工業 ロータミン400P)	10部
3	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 3.5部 (和光純薬製 名ハピスコー)	3.5部
4	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0.5部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0.5部
5	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
6	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
7	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
8	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
9	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
10	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部
11	トリエンリデンジカルボン 酸	カルボキシカルボン 酸	CI 0部 (和光純薬製 名ハピスコー)	0部

実験例No	温度	保存性	筆記感
1	4.5	○	○
2	3.1	○○	△
3	4.0	○○	○
4	4.5	○○	△
5	4.1	△○	○
6	4.8	○○	△
7	3.0	○○	○
8	4.3	△	△
9	3.0	△	△
10	4.2	△	△
11	5.0	○	○

保存性。・恒温付(50°C)にて直立で保存した後運搬筆記試験にかける 良好に筆記できたものを○、途中かすれを生じたものを△

筆記感。・50gの荷重をかけて上質紙に運搬筆記した場合かすれ、複数性がないものを○とし、途中わずかにかすれが見られたものを○、かすれおよび複数性が生じたものを△とした。

図面の簡単な説明

第1図は現在市販の油性インキボールペンあるいは、本発明の水性インキを使用するボールペンの断面図、第2図は現在市販の水性インキボールペンの断面図である。

手続補正書

昭和53年3月18日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1 事件の表示

昭和52年特許第58954号。

2 発明の名称

ボールペン用水性インキ

3 特許出願人

オオサカフォオサカシヒガシナリクナカミチ
大阪府大阪市東成区中道1丁目10番1号

オオサカラクレバス
代表者 四村俊一

郵便番号537 電話06-973-1341

4 拒絶理由通知の日付

自発 昭和53年3月4日

5 補正の対象

明細書および図面

6 補正の内容

明細書の1部を別紙の通り補正するとともに、図面を追加いたします。

補正の内容

明細書を下記の通り補正いたします。

(1) 第5ページ下から3行

「デキストラン」を削除します。

(2) 第6ページ第6行

「アクリル酸ソーダ」を「ポリアクリル酸ソーダ」に訂正します。

(3) 第6ページ第12行

「果さし、」を「果さず、」と訂正します。

(4) 第6ページ第15行

「への 近」を「への歩道」と訂正します。

(5) 第10ページ第6行

「調整」を「調製」と訂正します。

(6) 第11ページ第8行

「B9」の次に「エキストラコシク」を加入します。

(7) 第12ページ第2行

「示する。」を「示す。」と訂正します。

(8) 第13ページ別表ノ

「ゲル化剤の品名」の欄

住友化学工業ラニールレッド

BGエキストラコンク 8部

1字訂正

「ジベンジリデンソルビトール」の次に「(新日本理化製グルオールD)」を加入します。

(9) 同上 水溶性染料の名の欄

全文を「CIアシッド・ブルックノフ

住友化学工業製 ラニールブルック

BGエキストラコンク 8部

に訂正します。

(10) 同上 グル化剤の名の欄

「トリベンジリデンソルビトール」の次に「(新日本理化製グルオールT)」を加入します。

(11) 第14ページ別表ノ

水溶性染料の名の欄

「CI 171」を「CIアシッド・ブルー
171」に訂正します。

(12) 同上 水溶性糊剤の名の欄

「アクリル酸ソーダ」を「ポリアクリル酸ソーダ」に訂正します。

(13) 同上 水溶性染料の名の欄

「CI 225 住友化学工業ラニールレッド
8部」を「CIアシッド・レッドコノ

に訂正します。

(14) 同上 水溶性染料の名の欄

1字 「CI 86」を「CIダイレクトブルー 86

に「カヤレスターキス」を「カヤレスターキ
スブルー G 6」に訂正します。

(15) 第15ページ 別表ノ

水溶性糊剤の名の欄

「ポリビニルビロリドン」の次に「Basa
社製名 J 0」を加入します。

1字訂正

(16) 同上 水溶性染料の名の欄

「CI 225」を「CIダイレクトレッド
225」に訂正します。

(17) 同上 水溶性染料の名の欄

「CI 1」を「CIベーシックレッドノ」と
訂正します。

(18) 第16ページ 別表ノの実施例名の行

「△」を「○」と訂正します。

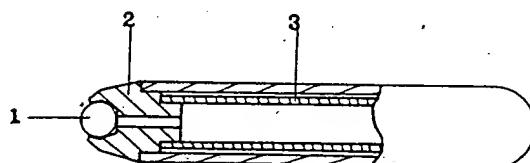
(19) 第16ページ第15行

「た後」の次に「(ボールペンに200タの荷
重をかけて4m/min.の速度で上質紙に)」
を加入します。

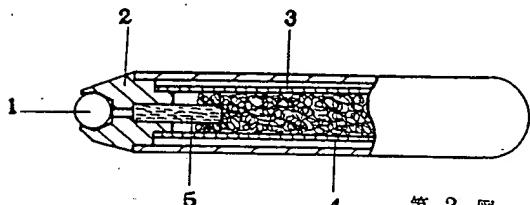
(20) 第16ページ第17行

「ものを△」の次に「とした。」を加入します。

(21) 第16ページ第18行

「かけて上質紙に」を「かけて4m/min.の
速度で上質紙に」と訂正します。

第1図



第2図